



ЗРГИМ
Здружение на
рударски и
геолошки инженери
на Р. Македонија

X^{TO} СТРУЧНО СОВЕТУВАЊЕ НА ТЕМА:
Технологија на подземна и површинска експлоатација на
минерални сировини

ПОДЕКС – ПОВЕКС '17

Охрид
03 – 05. 11. 2017 год.

КЛАСИФИКАЦИЈА НА ПЕПЕЛТА ОД ТЕРМОЦЕНТРАЛАТА РЕК БИТОЛА ВО МАКЕДОНИЈА И МОЖНОСТИ ЗА НЕЈЗИНА УПОТРЕБА

**Тена Шијакова-Иванова¹, Весна Зајкова Панова¹,
Виолета Стефанова¹, Виолета Стојанова¹**

¹Универзитет “Гоце Делчев”, Факултет за природни и технички науки,
Штип, Македонија

Апстракт: Главната цел на овој труд е да се направи класификација на пепелта од термоцентралата РЕК Битола, Македонија и да се утврди можноста за нејзина употреба. Секоја година во Македонија се произведуваат 900 000 - 1 100 000 т пепел. Само 10% од пепел од јаглен се користи во цементните производи кои се далеку под глобалната искористеност (25%). Врз основа на утврдениот хемиски состав истражуваната пепел има алумосиликатен состав и спаѓа во класа F. Содржината на SiO₂ е (40.5-48.6%), Al₂O₃ (23.2-25.9%), Fe₂O₃ (8.9-10.6%) и CaO (6.9-13.2%). Оваа пепел може да се користи за: зголемување на приносот на разни земјоделски култури, како структурен материјал за пополнување во изградбата на патишта и насипи, во производството на бетонски цигли, блокови, цементни композити итн.

Клучни зборови: пепел, класификација, класа C, класа F.

CLASSIFICATION OF FLY ASH FROM THERMAL POWER PLANT, REK BITOLA, REPUBLIC OF MACEDONIA AND OPPORTUNITIES FOR ITS USE

**Tena Sijakova-Ivanova¹, Vesna Zajkova Panova¹,
Violeta Stefanova¹, Violeta Stojanova¹**

¹University “Goce Delcev”, Faculty of natural and technical science, Stip, Macedonia

Abstract: The main goal of this effort is to classify the fly ash from the thermal power plant REK Bitola, Republic of Macedonia, and to determine the possibility for its use. Every year in Macedonia, 900 000 - 1 100 000 t of ash is produced. Only 10% of fly ash is used in cement products that are far below global utilization (25%). Based on the determined chemical composition investigation fly ash has aluminosilicate composition and is in class F. The SiO₂ content (40.5-48.6%), Al₂O₃ (23.2-25.9%), Fe₂O₃ (8.9-10.6%), CaO (6.9-13.2%). This fly ash can be used for: increasing the yield of various agricultural crops, as a structural material for filling in the construction of roads and embankments, in the production of concrete bricks, blocks, cement composites, etc.

Key words: ash, classification, class F, class C.

1. ВОВЕД

Во индустриска практика под поимот "пепел" се подразбира цврст несогорлив остаток кој се издвојува при согорувањето на јагленот.

Според местото на издвојување се разликуваат повеќе видови на пепел. Во термоелектраните кои користат класичен систем на согорување на спрашен јаглен се разликуваат:

- шљака (bottom ash), најкрупен несогорлив остаток од согорувањето кој се издвојува на дното на котелот;
- котелска пепел (boiler ash), крупна класа која се издвојува од котелот и заедно со димните гасовино на патот до електрофилтрите гравитациски се таложи под каналот на димниот гас и загрејувачот на воздухот;
- електрофилтерска или летечка пепел (fly ash), најситната класа која се издвојува од котелот со димните гасови, а издвојувањето од струјата на димните гасови се врши со електростатичка сепарација во електрофилтери. Терминот летечка пепел за првпат се користи во индустријата за производство на електрична енергија во 1930 година, а првата употреба на летечката пепел е забележана во 1937 година;
- во термоелектраните каде согорувањето се врши во флуидизационен слој се издвојува т.н. слоевата пепел (bed ash) која е всушност мешавина од претходно наведените врсти;

Од аспект на депонирање е битна поделбата на шљака и пепел. Пепелта е всушност збир од котловска и електрофилтерска пепел. Шљаката се издвојува поради нејзините специфични карактеристики крупност и брзина на таложење кои се битни и влијаат на изборот на систем за транспорт.

Хемиските својства на пепелта во голема мерка зависат од својствата на јагленот и на техниките што се користат за ракување и складирање. Пепелта се состои од фини, прашкасти честички кои се претежно со сферични форма, цврсти или шупливи, а главно стаклени (аморфни). Јаглородниот материјал во пепелта е составен од аголни честички. Специфичната тежина на пепелта обично се движи од 2.1 до 3.0, додека нејзината специфична површина (измерена со методот за пропустливост на воздухот може да се движи од 170 до 1000 m² / kg.

Бојата на пепелта може да варира од темно сива до црна, во зависност од количината на јаглород во пепелта. Колку е посветла бојата, толку е помала содржината на јаглород. Пепелта од лигнитот или субитуминозен јаглен обично е посветла за разлика од бојата на битуминозниот јаглен и антрацитот. Пепелта од битуминозниот јаглен е со посветли нијанси на сива боја што обично укажува на повисок квалитет на пепел.

2. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Постојат повеќе класификации на пепел.

Класификацијата и изборот на пепел за нејзина употреба зависат од физичките, хемиските и минералошките својства на јагленот, дизајнот и работата на печката, како и методата за контрола на честичките. [1, 2].

Главните компоненти на пепелата од битуминозниот јаглен се SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO, со различни количини на јаглород и лесно испарливи компоненти. Пепелата од лигнитот и субитуминозниот јаглен се карактеризира со повисоки

концентрации на CaO и MgO и намалени проценти на SiO₂ и FeO, како и ниска содржина на јаглерод, во споредба со пепелта од битуминозниот јаглен.

Генерално, хемискиот состав на пепелта обично се состои од Si, Al, Fe, Ca, Mg, S, C и разни елементи во трагови. Овие елементи се наоѓаат во пепелта поради нивните високи точки на топење и остануваат во печката за време на согорувањето. Кварцот го преживува процесот на согорување и останува во пепелта. Другите минерали се распаѓаат, во зависност од температурата, и формираат нови минерали. Минералите на глина ја губат водата и можат да се топат, формирајќи алумо силикатни кристални и аморфни минерали. Елементи како Fe, Ca и Mg се комбинираат со кислород во воздухот и формираат оксидни минерали, како магнетит (Fe₃O₄), вар (CaO) и периклаз (MgO).

Содржината на CaO во пепелта која потекнува од согорување на антрацит и битуминозниот јаглен е помалку од 5%, додека пепелта што резултира од согорувањето на лигнитот и суббитуминозниот јаглен содржи CaO до 15-35%.

За нашето испитување беа земени и анализирани четири проби. Во табела 1 е даден хемискиот состав на четирите примероци.

Табела 1. Хемиски состав на пепелта

	1	2	3	4
SiO ₂	46.83	48.61	44.85	40.49
TiO ₂	0.62	0.52	0.59	0.58
Al ₂ O ₃	25.90	24.21	23.20	24.90
CaO	6.86	8.30	11.48	13.20
Fe ₂ O ₃	9.96	8.94	9.58	10.55
MgO	2.99	2.64	3.53	3.99
MnO	0.19	0.27	0.33	0.38
Na ₂ O	1.50	1.20	1.17	1.21
K ₂ O	2.56	2.06	1.87	1.92
P ₂ O ₅	0.34	0.41	0.41	0.39
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	82.69	81.76	77.63	75.94
Mo=CaO+MgO/SiO ₂ +Al ₂ O ₃	0.13	0.15	0.22	0.23
Ms=SiO ₂ /Al ₂ O ₃	1.81	2.01	1.93	1.63
K=CaO+MgO+Al ₂ O ₃ /SiO ₂ +MnO	0.76	0.72	0.84	1.02

[3] наведува дека RILEM комитетот (TC 67-FAB) во зависност од хемискиот состав ја дели пепелта на четири класи:

- кисела пепел со содржина на SiO₂ изнад 50% и голема пуцоланска активност; алумосиликатна пепел со ниска содржина на SiO₂ (40-50%), Al₂O₃ (17-25%), Fe₂O₃ (8-12%) и CaO (9-22%), пуцолански активни;
- базична пепел со висока содржина на CaO (40-46%) и учество на слободен и активен CaO до 10%. Од останатите компоненти се значајни оксидите на алуминиум и железо (6 – 8 %). Содржината на SiO₂ е многу мала (2-5%) и оваа пепел не е пуцолански активна;
- високо сулфатна и високо-базична пепел со учество на SO₃ (изнад 26%) и CaO (повеќе од 33% од што активен CaO има изнад 23 %). Содржината на SiO₂ е пониска одколку кај базичната пепел. Оваа пепел нема никакви пуцолански својства.

Според оваа поделба нашата пепел спаѓа во групата на алумосиликатна пепел.

Рударски институт - Београд издвојува три врсти на пепел: силикатна, калциска и силикатно-калциска [4]. Поделбата е извршена врз основа на разликата во хемискиот и минералошкиот состав на пепелта и нејзиното различно однесување при контакт и транспорт со вода.

- силикатната пепел е потполно инертна, содржинта на калциум е мала, а како основна компонента е SiO_2 . Во минералниот состав покрај аморфната маса се јавува мулит, калцит, кварц, хематит и др. [5];
- калциската пепел е изразито реактивна во контакт со вода што е последица на големото учество на калциум. Од минералошки аспект покрај слободен CaO , се јавуваат: анхидрит, гехленит, кварц и др. [6];
- силикатно-калциска пепел содржи и SiO_2 и CaO , во приближен меѓусебен однос 1:1. [7]. Од минералошки аспект покрај слободен CaO се јавуваат: анхидрит, гехленит, портландит, кварц, калцит и мулит.

Во контакт со вода силикатната пепел е потполно инертна, се таложи релативно брзо со издвојување на површински слој на бистра вода.

Калциската пепел доста бурно реагира со вода. Активните компоненти реагираат со водата менувајќи го составот на самата пепел и врзувајќи значајни количини на вода.

Силикатно-калциската пепел исто така реагира со вода менувајќи го минералниот состав но реакцијата е многу побавна, а добиените производи постабилни.

Според оваа класификација нашата пепел спаѓа во групата на силикатна пепел.

[8, 9] пепелта ја делат на кисела и базична. Киселата пепел наставува со согорување на камен јаглен, а базичната од кафеав и лигнит. Според хемискиот состав кај киселата пепел преовладува SiO_2 (30-50%) и Al_2O_3 (15-35%), додека кај базичната CaO кој се движи во граници од 20-50%.

Според оваа класификација нашата пепел е кисела.

Американското друштво за тестирање на материјали (ASTM) [10, 11] пепелта ја класифицира во две класи: класа F и класа C и се категоризирани во зависност од хемиските својства на пепелта. Главната разлика помеѓу пепелта од класа F и класа C е во содржината на CaO , SiO_2 , Al_2O_3 и FeO . Пепелта од класа F е достапна во поголеми количества, што е генерално со ниска содржина на CaO , помалку од 15%, главно во форма на калциум хидроксид, калциум сулфат и стаклени компоненти и поголема содржина на SiO_2 , Al_2O_3 и (повеќе од 70%) во споредба со пепелта од класа C. Пепелта од класа F често се препорачува за употреба каде што бетонот може да биде изложен на сулфатните јони во почвата и во подземните води. Пепелта од класа C обично доаѓа од јаглен со повисока содржина на CaO , обично повеќе од 15%, често и до 30%. Високата содржина на калциум оксид CaO и дава на пепелта од класа C уникатни карактеристики за самостврднување. Друга разлика меѓу класа F и класа C е дека количината на натриум, калиум и сулфати SO_4 се генерално повисоки во класата C отколку во класата F.

Класа C = $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 50\%$;

Класа F = $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 70\%$.

Постои и друга класификација каде:

- Класа С - содржина на CaO > 20%;
- Класа CI - содржина на CaO 15 - 20%;
- Класа F - содржина на CaO <15%.

И според двете класификации испитуваните примероци спаѓаат во класа F, бидејќи вредноста за $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ се движи од 75.94-82.69, CaO од 6-86-13.20.

Во Полска пепелта е поделена на: силикатна, глиновита и варовничка.

Табела 2. Поделба на пепелта во Полска

	силикатна	глиновита	варовничка
SiO_2	>40	>40	>30
Al_2O_3	<30	>30	<30
CaO	<10	<10	>10
SO_3	<4	<3	>3

Според оваа поделба нашата пепел спаѓа во групата на силикатна пепел.

pH на пепелта е директно поврзана со достапноста на макро и микро хранливи материи. pH укажува на тоа дали пепелта е кисела или алкална по природа. Врз основа на pH, пепелта е класифицирана во 3 категории:

- малку алкален 6.5 - 7.5;
- умерено алкално 7.5-8.5;
- високо алкален > 8.5.

Неутралната pH вредност може генерално да се користи при промена на кисели и алкални почви [11]. Според [13, 14] pH вредноста на испитуваните примероци се движи од 7.8-9.1 што значи дека се работи за умерено алкална до високоалкална пепел.

Количината на органскиот јаглерод во испитуваните примероци се движи од 3.17 до 3.85, а специфична тежина $2.04\text{--}2.37\text{ g / cm}^3$.

Пепелта од јагленот ги содржи сите природни елементи, и е значително збогатена со елементи во трагови во споредба со матичниот јаглен [15].

Според [14] елементи кои обично се збогатени во пепелта се As, B, Mo, Ca, S, Se и Sr.

Концентрацијата на елементите во трагови во испитуваната пепел [13] се доста ниски и се во рамките на дозволените граници. Содржината на Ba е во опсег околу (83-298 ppm), Cr (12-29 ppm), Zn (8-89 ppm), Cu (4.4-27 ppm), Pb (1.8-8.7 ppm), Ni (7.8-17.5 ppm), Co (1.9-9.7 ppm), Mo (0.4-2.8 ppm), V (14-57 ppm), As (6.5-26 ppm), Se (1.7-7.0 ppm) и не предизвикуваат било какви потенцијални технолошки, еколошки или здравствени проблеми.

3. ПРИМЕНА НА ПЕПЕЛТА

Пепелта е ресурс, кој треба максимално да се искористи. Апликацијата на пепел помага да се подобри квалитетот на производот, да се заштеди на трошоците и да се заштити средината. Производите од пепел имаат неколку предности во однос на конвенционалните производи.

Постојат голем број на истражувања кои се направени за да се најдат корисни апликации на пепелта.

Првата практична примена во градежништвото е забележана во 1948 година за изградба на браната Hungry Horse Dam во САД.

[17] изработува цигли со пепел од калса С. Овие цигли имаат подобрени карактеристики за замрзнување и одмрзнување, како и поголема издржливост.

[18] испитувале цигли изработени со пепел од класа F. Цврстината на овие цигли била слична на онаа на обичните глинени цигли. Тие го одредиле оптималниот состав како комбинација од 70/30 за пепел / обичен песок со 15% натриум силикат и 5% вар за да се произведе најдобра цигла во смисла на цврстина и апсорпција на вода.

При процесот на десулфуризација на димни гасови како нус-производ ќе се појави и гипс картон (исто така познат како "енерго гипс"). Во светот праксата на добивање на ваков гипс е широко распространета и тој се користи во градежништвото, како замена за гипс добиен од рудник. На нашиот пазар има недостиг од гипс и гипсени производи. Единствен проблем е неусогласеноста помеѓу периодот кога се произведува енерго гипс и периодот кога тој најмногу се користи. Електраната работи со највисок интензитет во текот на зимските месеци, кога во градежништвото е мртва сезона, а пак период кога се најинтензивни градежните работи, термоелектраните се со помал интензитет на работа и се спроведуваат годишни поправки и подготовки за зимската сезона.

[19] произведува цигли, користејќи пепел, вода и хемиски додаток како пластификатор, карбоксиметил целулоза (CMC) и CaCl_2 во мали количини. Овие цигли со пепел се околу 28% полесни од глинени цигли и издржуваат сила на притисок повисока од 40MPa.

Различни методи се користени од страна на постојните истражувачи во правењето цементни композити со пепел.

Процентот на пепел во бетон може да биде до 40%. Бетон кој содржи пепел и хемиски додаток апсорбира помалку вода од обичен бетон.

Предноста во користењето на пепел е отпорот што може да биде поголем за 15-40% од кварцен песок. Пепелта ја зголемува изолацијата на финалниот производ, а ја намалува топлината на хидратација во бетон.

Придобивките од користењето на пепел во производство на градежни материјали во голема мера може да ја подобри обработливост на бетонот, бидејќи пепелта содржи повеќе ситни честички од цементот, намалување на вода за 5% до 10% и поголема консолидација. Овие фактори даваат бетон со ниска пропустливост и со ниски внатрешни празнини. Зголемена е трајноста во однос на замрзнување-одмрзнување како и последиците од дезинтеграција и напад од страна на киселини, соли или сулфати.

Целокупната искористеност на пепелта во Република Македонија се наоѓа на прилично ниско ниво од околу 10 проценти од произведената количина.

Главни фактори кои придонесуваат за ниското ниво на искористеност на пепел се:

- недостаток на сигурен квалитет;
- отсуство на стандарди и спецификации за производи со пепел;
- слаба јавна свест за производите со пепел и нивните перформанси;
- недостаток на соодветна координација помеѓу термоцентралите и корисниците на пепел;
- владата, исто така, има важна улога во поттикнувањето и обезбедувањето на финансиски и други бенефиции за развивање и

примена на различни технологии за комерцијално производство на производи со пепел.

4. ЗАКЛУЧОК

Во принцип, по резимирање на сите факти, може да се каже дека испитуваната пепел има алумосиликатен состав и спаѓа во класа F. Содржи умерени количини на тешки метали и нејзините ефекти врз подземните води, квалитетот на почвата и влијанието врз растенијата веројатно се занемарливи. Пепелта во Македонија може да се користи во:

- земјоделството за поврзување со хемиските ѓубрива за зголемување на приносот на разни земјоделски култури, а количината ќе зависи од видот на културите, како и од типот на почвите.
- како структурен материјал за пополнување во изградбата на патишта и насипи, во производството на бетонски цигли, блокови и др. Таа ја подобрува обработливоста, издржливоста, густината, како и замрзнување / одмрзнување кај бетонот додека ги намалува несаканите ефекти како што се побарувачката на вода, пропустливоста и алкално силициската реакција во бетонот.
- за производство на цементни композити како што се плочи, греди, колони, сидни плочи, цевки итн. Генерално се препорачува да се користат околу 25% пепел како замена на цемент со цел да се добијат ефективни резултатирачки крајни продукти.

Пепелта сега е препознаена како вредна супстанција која дава одредени посакувани карактеристики во многу апликации.

Затоа користењето на пепелта како корисен производ е од суштинско значење во денешниот свет за одржливост на индустријата за јаглен.

Еколошката и економската важност за намалување на отпадот од јаглен може да биде доволна за да се стимулираат неопходните истражувања. Со ова ќе се минимизира загадувањето на животната средина предизвикано од отстранување на пепелта од јаглен.

КОРИСТЕНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lindon K.A. Sear: Properties and use of coal fly ash, book, 2001.
- [2] French, D., Riley, K. and Ward, C.R. (2007) Characterization, classification and properties of coal combustion products. *In*: Gurba, L.W., Heidrich, C. and Ward, C.R. (Eds.), Coal Combustion Products Hand book. Cooperative Research Center for Coal in Sustainable Development, Brisbane, pp.37–100.
- [3] Рогић В. ет ал., Својства хидрауличких везива од ЕФ пепела ТЕ Гацко и разматрање могуће употребе у уваљаном бетону, зборник радова 14. конгреса југословенског друштва за велике бране, Струга, стр. 407-418, 1991.
- [4] Грбовић М., Кошутић Љ., Кнежевић Д., Хидрауличко депоновање пепела, Сепарат I југословенско-пољског симпозијума о ПМС, Опатија, 1986, 18.
- [5] Кнежевић Д. Одлагање индустријског отпада, скрипта верзија 1.1., 2007.

- [6] Грбовић М., Кнежевић Д., Тодоровић Д.: "Хидраулички транспорт и депоновање пепела ТЕ Гацко на постојећој депонији Дражљево", Рударски гласник бр. 2, Београд 1990., стр. 25-31.
- [7] Кнежевић Д., Матко З., Росић З. Примена пепела у производњи цемента - количине, карактеристике, снабдевање и транспорт, Zbornik radova 2nd Inter. Symp. On Opencast Mining and Grade of Minerals for Cement Production Cement 96, Косјерић, стр.148-157 15 April 2005, Kentucky, USA. 1996/2.
- [8] Милосављевић Р., Методе испитивања минералних сировина у припреми минералних сировина, Рударски институт, Београд, 1974.
- [9] Брзаковић П., Стаменковић В., Утврђивање основних карактеристика пепела из неких југословенских термоелектрана, Рударски институт, Београд, 1971. (студија у архиви РИ), 1971.
- [10] ASTM C618-92a. "Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete," American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.02, West Conshohocken, Pennsylvania, 1994.
- [11] American Coal Ash Association. 1996 Coal Combustion Product-Production and Use. Alexandria, Virginia, 1997.
- [12] Kumar, V., Kumar, A and Mathur, M.. Management of fly ash in India: A Perspective.Proceedings of Third International Conference on Fly Ash Utilisation and Disposal, New Delhi.1:1-18, 2003.
- [13] Sijakova-Ivanova, Tena and Panov, Zoran and Blažev, Krsto and Zajkova-Paneva, Vesna: Investigation of fly ash heavy metals content and physico chemical properties from thermal power plant, Republic of Macedonia. International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST), 3 (12). pp. 8219-8225. ISSN 0975-5462, 2011.
- [14] Panov, Zoran and Sijakova-Ivanova, Tena and Ristova, Emilija Concentration of trace elements in some coals from Republic of Macedonia, with emphasis on the potentially hazardous. International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST), 4 (2). pp. 716-720. ISSN 0975-5462, 2012.
- [15] Van Hook, R. I., Potential health and environmental effects of trace elements and radionuclides from increased coal utilization. Environ. Health Perspect., 33:227-247, 1979.
- [16] Page, A. L., A. A. Elseewi and I. R. Straughan. Physical and Chemical Properties of Fly Ash from Coal-Fired Power Plants with Reference to Environmental Impacts. Residue Reviews 71:83-120, 2005.
- [17] Liu H, Burkett W and Haynes K "Improving freezing and thawing properties of fly ash bricks", Proceedings of the World of coal ash, Kentucky, USA. 11-15 April 2005.
- [18] Chester M, Nataatmadja A And Fragomeni S "Lightweight bricks from fly ash", Proceedings of the 9th canadian masonry symposium, 4-6 June 2001, University of New Brunswick, Fredericton, Canada. 2001.
- [19] Kayali O "High performance bricks from fly ash", World of coal ash. Lexington, kentucky, USA, 2005.